

003724166

WPI Acc No: 1983-720360/198330

Curable resin compsn. - comprising unsatd. polyester derived from specified carboxylic acid compsn., and ethylenically unsatd. monomer

Patent Assignee: MITSUBISHI ACETATE CO LTD (MIST); TEIJIN LTD (TEIJ)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 58103519	A	19830620			198330	B
JP 90031090	B	19900711	JP 81200828	A	19811215	199031

Priority Applications (No Type Date): JP 81200828 A 19811215

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 58103519	A	10			
-------------	---	----	--	--	--

Abstract (Basic): JP 58103519 A

Compsn. comprises 40-80 wt % unsatd. polyester obtd. from a compsn. which contains cyclic polycarboxylic acid with at least 3 carboxyl gps. or its reactive deriv. gps., dicarboxylic acid with ethylenic unsatd. gp., at least 1 bulky alicyclic dicarboxylic acid with at least 2 carboxyl gps. or its reactive deriv. gps. and at least 1 kind of up to 50C bulky glycol with branched aliphatic chain and/or alicyclic chain and 20-60 wt. % of ethylenic unsatd. gp. contg. monomer with compatibility to the unsatd. polyester and polymerisation initiator.

As curing time is reduced and warp, yellowing of cured product are prevented and volumetric contraction in curing reduces, it is used for protective film material for electric insulating material, paint, adhesive, laminate material, fibre processing, protective reinforcement of plastics and glass, protection of metal surface, etc.

Derwent Class: A23; G02; P84

International Patent Class (Additional): C08F-299/04; C08G-063/54; C08L-067/06; C09D-167/00; C09J-004/00; G03F-007/00

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-103519

⑬ Int. Cl. ³	識別記号	序内整理番号
C 08 F 299/04		8118-4 J
C 08 L 67/06		6505-4 J
// C 08 G 63/54		7919-4 J
C 09 D 3/68		6516-4 J
C 09 J 3/16		7102-4 J
G 03 C 1/68		8205-2 H
G 03 F 7/10		7267-2 H

⑭ 公開 昭和58年(1983)6月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑮ 硬化性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭56-200828

⑰ 出 願 昭56(1981)12月15日

⑱ 発明者 橋本謙一
岩国市桂町1-6-5

⑲ 発明者 山浦道雄

八王子市中山3-71-16

⑳ 発明者 板倉義雄
東京都西多摩郡羽村町緑ヶ丘5
-11-20

㉑ 出願人 帝人株式会社
大阪市東区南本町1丁目11番地

㉒ 代理人 弁理士 前田純博

明細書

1. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

2. 許請求の範囲

1. 下記(1)と(2)とからなる組成物と(3)とからなる硬化性樹脂組成物。

(1) 下記(1)～(4)の組成のポリカルボン酸とダリコールとから得られる不飽和ポリエスチル40～80重量%

(1) 少くとも3個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する環状ポリカルボン酸、

(2) エチレン性不飽和基含有ジカルボン酸、

(3) 少くとも2個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する高い粘度ジカルボン酸の少くとも1種、

(4) 硫素原子数50以下の分岐状の脂肪族級及び/または脂環族級を有する高いダリコールの少くとも1種；

(2) 故不飽和ポリエスチルと相容性を有するエチレン性不飽和基含有单量体20～60

重量%；

(3) 聚合開始剤

2. 前記(1)の(2)が、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、またはビシクロ環を有することを特徴とする第1項記載の硬化性樹脂組成物。

3. 前記(1)の(4)が、少くとも1個のシクロヘキサン環を有し、炭素原子数16以上である第1項又は第2項記載の硬化性樹脂組成物。

4. 前記(1)の(1)がトリメリット酸または無水トリメリット酸である第1項～第3項記載のいずれかの硬化性樹脂組成物。

5. 前記(1)の(2)がフィール酸である第1項～第4項記載のいずれかの硬化性樹脂組成物。

6. 前記(1)が少くとも1つの芳香族環またはシクロヘキサン環を含むことを特徴とする第1項～第6項記載のいずれかの硬化性樹脂組成物。

7. 光硬化性であることを特徴とする第1項～

第4項記載のいずれかの硬化性樹脂組成物。
2. 発明の詳細な説明

本発明は、硬化性樹脂組成物に関し、更に詳しくは不飽和ポリエスチルを主成分とし、かつ硬化時の体積収縮を低減された有用な硬化性樹脂組成物に関するもの。

従来、光や熱によつて硬化して皮膜その他の樹脂成形品をつくり得る樹脂組成物には各種のタイプがあり、熱硬化性樹脂及び光硬化性樹脂が広く使用されている。なかでも近年光硬化型の感光性樹脂の普及は目ざましく、特に液状感光性樹脂は、高分子設計により多様な用途への適応性に富み、作業環境の改善にも寄与し、硬化速度が速いこと等の経済性の点から幅広い用途に利用されている。しかし、現実には、それら硬化物が成形性、密着性、耐薬品性、物理的等性、諸特性の全てを満足するものではなかつた。特に、硬化時ににおける体積収縮により密着性不良(剥離)、反り、流れによる成形歪等が発生し、得られる硬化物の性能を低下させることが

多いことも周知の一実である。

普通、熱硬化型にしても光硬化型にしても、不飽和ポリエスチル系の樹脂は硬化時に7~12%の体積収縮を起こすことが知られており大きな欠点の一つとされている。これは高分子鎖の架橋反応による自由体積の減少に起因すると考えられており、これまでこの欠点を解決するため多くの試みがなされているが、いずれも満足するものは見当らない。

例えば、長鎖の飽和ポリマーを高分子結合剤として配合する試み(特公昭52-7448号公報など)があるが、実際には硬化時の体積収縮の低減にはかなりの量の高分子化合物を配合させる必要があり、架橋単量体との相溶性及び液状樹脂の粘度など問題となる点が多く実用的ではない。

また、特開昭51-58102号公報には、印刷服用液状感光硬化樹脂組成物として、多価アルコールによる分散状不飽和ポリエスチルを70~92%用いる試みが提案されている。

しかしながら、一般に液状感光性樹脂の操作性を考えた場合、不飽和ポリエスチルが樹脂全量の70~92%を占めると感光性樹脂そのものの流动性が乏しくなり、塗布等の操作時に塗膜等の特殊な工夫が必要である。更にまた分散構造を得るため多価アルコールのうち3個以上のアルコールを10~70モル%使用しているが、これは不飽和ポリエスチル合成分中にダル化を併発し易く、低圧下で非常に長時間反応させるあるいは2段反応または触媒などの工夫が必要となり実際の製造上実用性に乏しい。

本発明者らは、一般によく用いられる不飽和ポリエスチル含量(40~50重量%)の液状樹脂組成物において、硬化時の体積収縮を低減する構成から製造技術を統合した結果本発明に到達した。

すなわち、本発明は下記(1)と(2)とからなる組成物と(3)とからなる硬化性樹脂組成物である。

(1) 下記(1)~(4)の組成のメリカルボン酸とグリコールとから得られる不飽和ポリエスチル

4.0~6.0重量%

- (1) 少くとも3個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する液状ポリカルボン酸、
- (2) エチレン性不飽和基含有ジカルボン酸、
- (3) 少くとも2個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する高高い脂環族カルボン酸の少くとも1種、
- (4) 脱水原子数5.0以下の分散状の脂肪族酸及び/または脂環族酸を有する高高いグリコールの少くとも1種；
- (5) 故不飽和ポリエスチルと相溶性を有するエチレン性不飽和基含有単量体2.0~6.0重量%；

(6) 聚合開始剤

本発明の特徴を挙げれば以下の通りである。
(1) 上記(1)~(5)の液状ポリカルボン酸は、不飽和ポリエスチル合成分の酸価の削減を容易化し、かつ得られた不飽和ポリエスチル樹脂の希アルカリ水溶液への溶解性並びに親和性を

維持する直ににおいて効果大である。

④ (A)-(2)のエチレン性不飽和基含有カルボン酸は該不飽和ポリエステルの不飽和基導入の役割を果している。

⑤ (A)-(3)の嵩高い脂環族ジカルボン酸は、本発明の目的である硬化時の体積収縮低減に極めて大きな効果を発現する成分で、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、またはビシクロ四環を有する脂環族ジカルボン酸が望ましい。

⑥ (A)-(4)の炭素原子数5。以下の嵩高いグリコールは、本発明の目的である硬化収縮低減の目的に大きな効果を発現する成分で、脂肪族グリコールでは分岐状であり、脂環族グリコールでは少くとも1つのシクロヘキサン環を含み炭素原子数10以上で、分岐状脂肪族との組合せ構造であればより望ましい。上記の組合せグリコールのうち、とくにグリコール成分については、単独で用いるよりもいくつかを組合せて併用することにより本発明の目的である硬化収縮低減の効果がより顯著とな

り、かつ耐湿性、耐候性、可撓性等の諸特性向上も図ることが出来る。

ホ) 例のエチレン性不飽和基含有單量体は、一般に云う「環状セノマー」であり、(A)の不飽和ポリエステルとの架橋反応により三次元構造となり架橋物を与える。不飽和ポリエステルとの相溶性がよい点が必須条件で、相溶性が不足している場合、架橋時に架橋物の相分離、クラック等が発生し、使用に耐えない。

ヘ) (C)の官能團始剤としては、熱重合開始剤及び光重合開始剤(所調増感剤)も含まれる。本発明の硬化性樹脂組成物は、熱硬化も光硬化も可能であつていずれの硬化手段を探つても前述した通りの低収縮性の優れた硬化物が得られるものである。

とくに、光硬化の場合にはその利点が大いに生かせ、例えば硬化時間の短縮、作業性の改善、成形時の熱的歪(ミリ)あるいは着色(黄変)の防止を図ることが出来る。

本発明に用いる不飽和ポリエステル成分のう

ち、「少くとも2個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する環状ポリカルボン酸」の具体的な例として次のものを挙げることが出来る：

トリメシン酸、トリメリクト酸、ヘミメリクト酸、ピロメリクト酸、エムシートルエントリカルボン酸、エムシートリメチル-エムシーベンゼントリカルボン酸、ベンゾフエノンアトラカルボン酸、エチレンビストリメリクト酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンアトラカルボン酸、アンスラセントリカルボン酸、アンスラセントラカルボン酸、トリフエニルメチントリカルボン酸及びこれらからの酸無水物。

「エチレン性不飽和基含有ジカルボン酸」の具体的な例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メタコン酸、イタコン酸及びこれらの反応性誘導体をあげることが出来る。

「少くとも2個のカルボキシル基またはその反応性誘導体基を有する嵩高い脂環族ジカルボン酸」の具体的な例としては次のものをあげるこ

とが出来る：

ヘキサヒドロフタル酸、アトラヒドロフタル酸、ビシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-オクタカルボン酸、ビシクロ[2.2.2]-5-オクタシナ-2-オクタカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、これらのメチル、エチル等低級アルキル基導体、2-メチル-ヘキセン-1-エムシートリカルボン酸、及びこれら多価カルボン酸の無水物。

「炭素原子数5。以下の分岐状の脂肪族酸、または脂環族酸を有する嵩高いグリコール」のうち、「脂肪族酸を有する嵩高いグリコール」としては、低級アルキル酸誘導体を有する分岐状グリコールが該当し、この具体的な例として次の市販品をあげることが出来る：

ネオベンズナルグリコール、2-メチル-2-エトロ-ブロビル-1,3-ブロベンジオール、1,2,4-トリメチル-1,3-ブロベンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ベンタンジオール、2-メチル-1,5-ベンタンジオール、1,1,4,4-

アトラメチルブタンジオール、グリセリンモノアリルエーテル等。

また、「脂肪族鎖を有する嵩高いグリコール」としては、少くとも1つのシクロヘキサン環を有するか、1つのシクロヘキサン環を有し、かつ分枝状の脂肪族鎖と組合さつた構造を有するタリコールであり、その具体的な例として次のものをあげるとが出来る：

水素化ビスフェノール-A、2,4-シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノール-Aのエナレンオキシド付加体(2~10モル)、水素化ビスフェノール-Aのプロピレンオキシド付加体(2~10モル)。

本発明における「不飽和ポリエスチルと相容性を有するエチレン性不飽和基含有单量体」は、不飽和ポリエスチルに対して希釈剤的作用を示しかつ少くともこの不飽和ポリエスチルに付加重合可能なエチレン性不飽和基を1個以上有するものであつて、これにはメタクリル酸、メタクリル酸クロリド及びメタクリル酸エスチル酸、

アクリル酸、アクリル酸クロリド及びアクリル酸エスチル酸、ビニルエスチル酸、メタクリルアミド酸、アクリルアミド酸、ビニルエーテル酸、ステレン及びその誘導体、アリル化合物、ヨーピニル化合物などがある。

メタクリル酸エスチル酸の具体例としては、次のものをあげることが出来る：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ローブロビルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ローブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、800-ブチルメタクリレート、セーブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラクリルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシポリエチレンタリコールメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシブロビルメタクリレート、ヒ

ドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシベンザルメタクリレート、ヒドロキシクロロブロビルメタクリレート、ポリブロピレンタリコールメタクリレート、2,2,2-ジメチルアミノメタクリレート、2,2,2-ジエチルアミノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、アトラヒドロフルフタルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、ジブロムブロビルメタクリレート、トリブロムフェニルメタクリレート、アリルメタクリレート、オレイルメタクリレート、エボキシスアリルメタクリレート、トリメチロールプロパンセノメタクリレート、ジエチングリコールモノメタクリレート、ベンタエリスリトールモノメタクリレート、エチレンタリコールジメタクリレート、ポリエチレンタリコールジメタクリレート、2,2-ヘキサンジタリコールジメタクリレート、ネオベンチルグリコールジメタクリレート、ポリブロピレンタリコールジメタクリレート、ジグリセリンジメタ

クリレート、エーピースー(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレートなど。

アクリル酸エスチル酸の具体例としては次のものがあげられる：

メチルアクリレート、エチルアクリレート、ローブロビルアクリレート、イソプロビルアクリレート、ローブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、800-ブチルアクリレート、セーブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ヒドロキシラクリルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、カルピトールアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレンタリコールアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシブロビルアクリレート、ヒドロキシクロロブロビル

アクリレート、ブチレングリコールモノアクリレート、ヨウ化ジメチルアミノエチルアクリレート、ヨウ化ジエチルアミノエチルアクリレート、グリシンジルアクリレート、アトラヒドロフルフリルアクリレート、クロロエチルアクリレート、ジブロムブロビルアクリレート、トリブロムフェニルアクリレート、アリルアクリレート、エボキシスチアリルアクリレート、ボリエナレングリコールジアクリレート、エチオブナレングリコールジアクリレート、エチオブナレングリコールジアクリレート、エチオヘキサンダリコールジアクリレート、ネオベンチルグリコールジアクリレート、ジブロビレングリコールジアクリレート、ボリブロビレンタリコールジアクリレート、エチオビス-(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、エチオビス-(4-アクリロキシブロビロキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパンジアクリレート、ベンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレ

ト、ベンタエリスリトールトリアクリレート、トリアクリルホルマール、アトラメチロールメタシナトラアクリレートなど。

ビニルエスチル類としては、ビニルブナレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルカブロエート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、コハク酸ジビニル、アタル酸ジビニルなどがあげられる。

メタクリルアミド類としては例えば、メタクリルアミド、ヨーメチルメタクリルアミド、ヨーエチルメタクリルアミド、ヨーアリールメタクリルアミド、ヨーヒドロキシエチルヨーメチルメタクリルアミドなどが、アクリルアミド類としてはたとえばアクリルアミド、ヨーヘーブナルアクリルアミド、ヨーセーオクチルアクリルアミド、ヨーメチロールアクリルアミド、ヨーブトキシメチルアクリルアミド、ヨーアイソブトキシメチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミドなどが挙げられる。

ビニルエーテル類としてはたとえばアルキル

セニルエーテル類としてのヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、ビニルアリールエーテル類としてのビニルフェニルエーテル、多価アルコールのボリビニルエーテルなどがあげられる。

ステレン誘導体としては例えばオルト及びノンタはベラ位にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、カルボキシル基、アリル基などの置換基を有するステレン、ジビニルベンゼン等をあげることが出来る。

アリル化合物としては、ジカルボン酸のジアリルエスチルが主なるもので、具体的な例としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルアレフタレート、ジアリルヘキサヒドロフタレート、ジアリルヘキサヒドロイソフタレート、ジアリルヘキサヒドロアレフタレートなどを、トリカルボン酸のトリアリルエスチルとしては、トリメリット酸トリアリルなどをあげることが出来る。

ヨーピニル化合物としては、ヨーピニルビロ

リドン、ヨーピニルイミダゾール、ヨーピニルオキサゾリドン、ヨーピニルカルバゾールなどをあげることが出来る。

本発明における不飽和基含有單體の使用量は、不飽和ポリエスチル樹脂 100 重量部に対して通常 20 ~ 60 重量部、好みしくは 30 ~ 60 重量部とするのがよい。使用量が多過ぎると硬化物の耐溶剤性、耐薬品(酸、アルカリ)性、可燃性、耐熱性等の諸特性に低下がみられる。また、少な過ぎると粘度調節が困難で塗布等の操作性が劣る。

本発明の樹脂組成物中に含まれることが出来る「重合開始剤」には一般の熱硬化型の樹脂組成物に用いられる開始剤及び光硬化型の樹脂組成物に用いられる開始剤等が広く含まれる。

熱硬化用開始剤としては、例えばハイドロペーニオキシド類、ケトンペーニオキシド類、ジアルキルペーニオキシド類、ジアシルペーニオキシド類、ペーニオキシエスチル類のようないくつかの有機過酸化物やアゾ化合物があげられる。

有機過酸化物の具体的な例としては、ベンゾイルペーオキシド、ジーセーブナルペーオキシド、メタルエナルケトンペーオキシド、クメンハイドロペーオキシドなどを、アゾ化合物の具体的な例としてアゾビスイソブナロニトリルなどをあげることが出来る。

また、光硬化用開始剤としては、上記の有機過酸化物やアゾ化合物を使用出来るとともに所調増感剤としてのカルボニル化合物、有機銅貪化合物、ハロゲン化合物、光遮元性染料などが用いられる。

カルボニル化合物の具体的な例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフエノン、アントフヤノン、ベンジルジメチルケタールなどを、有機銅貪化合物としてはジブチルスルフイド、ベンジルスルフイドなどを、ハロゲン化合物としては四塩化炭素などを、光遮元性染料としてはエロシン、エリスロシン、

メチレンブルーなどを、色々あげることが出来る。

本発明の樹脂組成物は最もしくは光によつて硬化できるものであるが、場合によつて電子線、放射線のような電離性放射線を照射して硬化させることも可能であり、この場合は前述した重合開始剤を組成物内に含ませなくてよい。

重合開始剤の使用量は、本発明の不飽和ポリエスチル樹脂の量に対して通常0.5~1.5重量部、好ましくは0.5~0.8重量部とするのがよい。

また、このような重合開始剤とともに必要に応じて重合促進剤を組成物中に含ませることが出来る。これには従来公知のアミン類、アミノケトン類、アミノ安息香酸エスチル類、フォスファイン類及び2-メルカプトベンズイミダゾールの如きオルコール類が含まれる。

本発明の樹脂組成物に配合出来る重合抑制剤としては、ハイドロキノン、ローメトキシフェ

ノール、セーブナルカテコール、ビロガロール、フェノチアシン、ナフチルアミン、ジフェニルアミン、ヨーニトリロソクフェニルアミン、ヨートルイジンなどがあげられる。この使用量は、本発明の不飽和ポリエスチル樹脂の量に対して通常0.005~2重量部とすればよい。

本発明の硬化樹脂組成物には上述した各成分以外に必要に応じて従来公知の光楕剤、テクノトロピック剤、可塑剤、脱泡剤及び着色剤などの添加剤を配合することが出来る。光楕剤は不飽和ポリエスチル樹脂の量に対して通常0.5~1.5重量部、その他の添加剤は量に対して通常0.5~1.0重量部の範囲で用いることが出来る。

本発明の硬化樹脂組成物を硬化させるに当り、この組成物が良好な成膜性を有しているため各種の被塗物面に塗布したり、また適当な圧延処理などを施した後、通常もしくは活性光線を照射するか、場合によつては電離性放射線を照射すればよい。最も優ましいのは、紫外線などの活性

光線による光楕化であり、これによれば硬化時間は短縮でき、かつ硬化物の反りや黄変防止効果が著しいなどの多くの利点がある。

本発明の硬化樹脂組成物は、上述の如く硬化時の体積収縮が低減し良好な成膜物特性が得られることにより、電気絕縁材料の保護皮膜材、塗料、接着剤、フォトレジスト材料、感光性樹脂版、ディスプレイ、樹脂材など広範囲な用途に利用できるだけでなく、その他各種の硬化成形例えば繊維加工、プラスチックやガラスの補強保護、金属表面の保護などにも利用することが出来る。

以下に本発明を実施例により詳細かつ具体的に説明する。なお、実施例中の「部」は「重量部」を意味し、「試料」は、「試料1グラムを中和するのに要した水酸化カリウムのミリグラム数」である。

また、体積収縮率は次式により算出した。

$$\text{体積収縮率} = \frac{A - B}{A} \times 100 \%$$

但し、Aは、硬化物の密度
Bは、樹脂板の密度

実施例 1

フマール酸 1.9 部、無水トリメリット酸 1.92 部、4-メチルアトラヒドロ無水フタル酸 2.10 部、ジエチレングリコール 1.50 部、オオベンチルグリコール 2.00 部及び水素化ビスフェノール-A のプロピレンオキシド付加物 (0.40 モル) 4.03 部を均等に下 1.00 ~ 1.30 でで 25 時間、次いで 1.80 ~ 2.10 でで 25 時間反応させて樹脂 1.27 の不飽和ポリエスチルを合成した。

この不飽和ポリエスチル 0.5 部、メタアクリルアクリド 0.5 部、ジアリルイソフタレート 2.0 部、ベンゾインエチルエーテル 1.0 部、2-メルカブトベンズイミダゾール 0.045 部及びヨーニトロソジフェニルアミン 0.016 部を混合して光硬化性樹脂組成物を得た (樹脂 A とする)。樹脂 A において、ジアリルイソフタレートを

用いる代りにジアリルヘキサヒドロフタレート 2.0 部を用いる外全く同じようにして樹脂 B を得た。

同様に、実施例 1 に示した如く、樹脂 A 及び樹脂「比較 1」を得た。

これら得られた樹脂を次のようにして光硬化させた。

すなわち、水平に設置したガラス板上にネガファイルムを置き、その上に厚さ 0.3 ミクロンのポリエチレンテレフタレートフィルムを密着して置き、更にその上に第 1 桁の樹脂組成物を 0.7 mm の厚さに並布した。次いで、この樹脂の上に 0.125 mm のポリエチレンテレフタレートフィルムを置き、ネガファイルム面より 6.0 mm 間隔で発光灯 2 本を組合せた光頭を用いて、6 分間露光した。未露光部を着アルカリ水溶液で洗浄除去した後乾燥した。得られた硬化物は充分硬くて強靭であった。

第 1 桁の樹脂の硬化物及び樹脂板の密度を測定し、体積収縮率を算出し第 1 表に示した。

本発明例の樹脂 A, B 及び C は比較 1 に比べ、大幅に体積収縮率が低下している。

第 1 表

樹脂		A	B	C	比較 1
不 飽 和 ポ リ エ ス チ ル (モル 比)	FA	6.5	5.5	6.5	5.5
	TMA	2.0	2.0	2.0	2.0
	Me-BHPA	2.5	2.5	2.5	—
	PAn	—	—	—	2.5
ジ ア リ ル (モル 比)	DEG	2.0	3.0	4.0	8.0
	NPG	4.0	4.0	—	—
	PD	—	—	2.0	—
	HPO-20	—	—	3.0	—
	HPO-40	2.0	2.0	—	—
総 量		1.27	1.27	1.25	1.20
樹 脂 (重 量 比)	不飽和ポリエスチル	6.5	6.5	6.5	6.5
	DAIP	2.0	—	2.0	2.0
	DAHP	—	2.9	—	—
	メタアクリルアミド	6	6	6	6
	粘度 (ボイズ/30°C)	1.90	1.97	2.05	2.10
体積収縮率 (%)		5.5	5.0	5.9	8.4

但し、本明細書中 FA : フマール酸、 TMA : 無水トリメリット酸、 Me-BHPA : 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、 PAn : 無水フタル酸、 DEG : ジエチレングリコール、 NPG : オオベンチルグリコール、 PD : LS-ベンタジオール、 HPO-20 : 水素化ビスフェノール-A のプロピレンオキシド 2 モル付加物、 HPO-40 : 水素化ビスフェノール-A のプロピレンオキシド 4 モル付加物、 DAIP : ジアリルイソフタレート、 DAHP : ジアリルヘキサヒドロフタレート。

第 1 表のいずれの樹脂にも、ベンゾインエチルエーテル 1.0 重量部、2-メルカブトベンズイミダゾール 0.045 重量部、ヨーニトロソジフェニルアミン 0.016 重量部を含む。

実施例2

第2表に示した如く、ファーマル酸、無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ジエチレングリコール及び水素化ビスフエノール-Aのエチレンオキシド付加体(2モル)の仕込みモル比が60:20:20:60:30である不飽和ポリエスチル(液価140)とファーマル酸、無水トリメリット酸及びジエチレングリコールの仕込みモル比が80:20:90である不飽和ポリエスチル(液価150)とを、実施例1と同様に单液に混ぜて合成した。2種の不飽和ポリエスチルから各々第2表の組成の樹脂D、E、比較2、比較3を調製した。

得られた4種の樹脂を、実施例1と同様に紫外線照射により硬化物を得た。いずれも充分な硬さ及び強さを有していた。

硬化物及び樹脂液の密度から体積収縮率を算出し、第3表に示した。

第2表

樹脂			D	E	比較2	比較3
不飽和ポリエスチル	PA	60		80		
	TMA	20		20		
	HHPA	20		—		
	グリコール HEO-20	60		90		
液価			140		150	
樹脂部	不飽和ポリエスチル	65	54	54	42	
	DAP	30	20	20	—	
	メタアクリルアミド	5	6	6	8	
	MXエスチル40	—	20	20	50	
粘度(ヘイズ/20°C)			80	31	28	15
体積収縮率(%)			6.2	6.7	9.3	14.6
反り h (mm)			4	7	17	15
レリーフのオチヨコ h (mm)			7	12	32	42

〔但し、本明細書中 HHPA : ヘキサヒドロ無水フタル酸、HEO-20 : 水素化ビスフエノール-A〕

—Aのエチレンオキシド2モル付加物、DAP:ジアリルフタレート、MXエスチル40:アトランジエチレングリコールジメタクリレート、第2表のいずれの樹脂にも、ベンゾイシンエチルエーテル 2.2 重量部、2-メルカプトベンズイミダゾール 0.05 重量部、ヨーニトロンジフェニルアミン 0.015 重量部を含む。

また、反り h (mm) は第1図のよう測定し、レリーフのオチヨコ h (mm) は第2図のよう測定した。但し、図中 1 は硬化樹脂を示し、2 は鋼板を示す。

反り h (mm) の試験片の作成及び測定は次のように行つた。

すなわち、実施例1の露光処理において、鋼板の上に重ねる 0.135 mm のフィルムの代りにハーレーション防止層及び接着層を有する 0.3 mm の鋼板を用いる外筒環状処理を行つて、10°の圓角の全面硬化版を作つた。硬化物側を上にすると、凹状の反りが生じてゐるので、その深さ

h (mm) を測定し、この場合の「反り」とした。結果は第2表に示した。反りは少い程良い。

また、レリーフのオチヨコ h (mm) は次のようにして求めた。

すなわち、実施例1の露光処理において、0.3 mm の鋼板を有するネガフィルムを用い、上の反りの試験片と同様に 0.3 mm の鋼板を用いて露光処理を行つた。

得られた硬化物は、液価 5 mm、高さ 0.7 mm の立体像(レリーフ)であり、その上面は周辺(縁)に比し中央部が凹型に低くなつており、その高低差 h (mm) をこの場合の「レリーフのオチヨコ」とした。結果は第2表に示した。このオチヨコは少い程良い、硬化物を印刷版として用いる場合にカスレ等が少く鮮明な印刷物が得られる。

第2表の結果から、本発明例の樹脂D及びEは、比較2及び比較3の樹脂に比し、体積収縮率、反り、オチヨコのいずれも優れた結果である。

実施例3

常法に従つて、第3表の仕込みモル比の不飽和ポリエスアルキ樹脂を合成し、各々の不飽和ポリエスアルキモル、メタアクリルアミドモル、ジアリルフェニルトコロモル、ベンゾインメチルエーテルモル、2-メルカプトベンズイミダゾールモル及びローメトキシフェノールモル1部とからなる樹脂A、B、C及び比較4をえた。

これらの樹脂を露光するに際し、50W紫外線露光灯を用いる代りに22W高圧水銀灯を用いる外は実施例1と同様に露光し各々の硬化物を得た。これらの硬化物はいずれも充分な硬度と強度を有していた。

得られた硬化物と樹脂の密度から体積収縮率を算出し、第3表に示した。本発明例の樹脂A、B、Cのいずれも比較例の樹脂(比較4)より低い体積収縮率である。

樹脂			F	G	H	比較4
不 飽 和 水 素 モ ル 比 エ ス テ ル	TA	50	50	50	50	
	TMA	1.5	1.5	1.5	1.5	
	Me-HA	3.5	3.5	3.5	—	
	PAn	—	—	—	3.5	
	MPPD	9.0	—	—	—	
	DEG	—	9.0	—	—	
樹 脂 A B C	TMFD	—	—	—	—	
	HEO-40	—	—	9.0	—	
	EG	—	—	—	9.0	
	密度	1.30	1.32	1.29	1.31	
	樹脂粘度(41ズ/50℃)	8.0	7.7	8.5	7.5	
	硬化物硬度(ショット)	7.6	7.7	7.4	8.0	
樹 脂 A B C	体積収縮率(%)	6.9	6.7	4.7	8.1	

但し、本明細書中 Me-HA：無水メチルハイドロキシ酸(日立化成)、MPPD：2-メチル-2-エチルプロピル-1,3-ブロバンジオール、TMFD：1,1,3-トリメチル-1,2-

ブロバンジオール、HEO-40：水素化ビスフェノール-Aのエチレンオキシドモル付加物、EG：エチレングリコール、第3表のいずれの樹脂にも、ベンゾインメチルエーテルモル、2-メルカプトベンズイミダゾールモル及びローメトキシフェノールモルを含む。

実施例4

第4表の組成(仕込みモル比)の酸及びグリコールを反応成分とし、N₂雰囲気下100～130℃で約1時間、150～220℃で約1時間反応させて、第4表に示した酸の不飽和ポリエスアルキ樹脂を合成した。次いで、この不飽和ポリエスアルキ樹脂をステレンモノマーに溶解し、各々樹脂分が7.0及び4.5質量%の溶液に調製すると共に無効剤としてハイドロキノン0.025質量%を添加混合して、第4表に示した各種の不飽和ポリエスアルキ樹脂を得た。

これらの樹脂をガラス製仕切板の中で60～

75℃で3時間、150℃で2時間加熱することにより、充分な強度を有する硬化試験片を得た。この硬化物と各々の樹脂の密度から体積収縮率を算出し第4表に示した。本発明例の樹脂A～Cは比較4及び比較5に比べ極めて低い体積収縮率であつた。

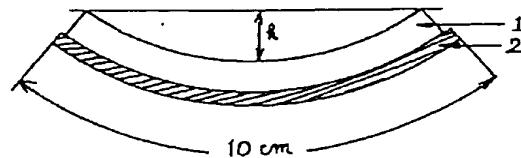
樹脂			J	K	L	M	比較4	比較5
不 飽 和 水 素 モ ル 比 エ ス テ ル	TA	5.0	5.0	—	—	—	5.0	
	Me-HBPA	5.0	—	—	—	—	—	
	Me-HA	—	—	5.0	—	—	—	
	PAn	—	—	—	—	—	5.0	
	DEG	2.5	—	—	—	—	3.3	
	PG	—	—	2.5	—	—	3.0	
樹 脂 A B C	PD	2.0	—	2.0	—	—	4.0	
	NPG	2.0	—	2.0	—	—	—	
	HEO-40	4.0	—	—	—	—	—	
	HEO-80	—	—	4.0	—	—	—	
	密度	4.1	—	2.7	—	—	3.3	
	不飽和ポリエスアルキ	7.0	4.5	7.0	4.5	7.0	4.5	
樹 脂 A B C	ステレン	3.0	6.5	3.0	5.5	3.0	5.5	
	体積収縮率(%)	6.5	7.3	6.1	6.8	6.6	1.12	

但し、本明細書中 PG : プロピレンゴリコール、 HED-80 : 水素化ビスフェノール- Δ のエチレンオキシド付加物(8モル)、第4表のいずれの樹脂もハイドロキノン2026部及びベンゾイルバーオキシド0.5部を含む。

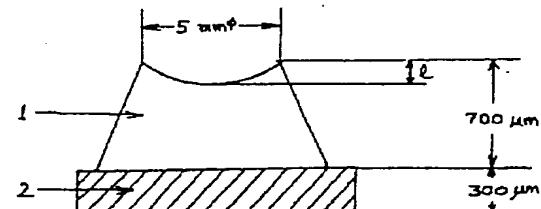
4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の効果を測定する方法を示すものである。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 岩田耕博



オ1図



オ2図

手 続 補 正 書 (方式)

昭和57年3月31日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特願昭56-300828号

2. 発明の名称

硬化性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地

(300) 帝人株式会社

代表者 岩末知夫

4. 代理人 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(飯野ビル)

帝人株式会社内

(7726) 代理人 岩田耕博

5. 補正命令の日付 昭和57年3月30日

6. 補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」の欄

7. 補正の内容

特許「...」
1-2 31

(1) 明細書第35頁第9行目の後に以下の文を追加する。

「第1図は反り曲(曲)の測定法を示す図であり、第2図はレリーフのオチヨコ(ム)の測定法を示す図である。

図中、1は硬化樹脂を、2は鋼板を示す。また3はそりの深さ、4はオチヨコの幅度を示す。」

以上